

13(9)C 3

昭45-7171

16 E 31

## ⑩特許公報

④④公告 昭和45年(1970)3月12日

25 A 13

25 H 05

31 A 1

48 D 922.1

発明の数 2

(全5頁)

1

2

## ⑤④紫外線吸収剤およびその製法

②①特 願 昭42-31505

②②出 願 昭42(1967)5月19日

優先権主張 ③②1966年5月20日③③ドイツ 5  
国③④M69570

⑦②発 明 者 ライネル・クリンク

ドイツ国ダルムスタット・エーベ  
ルスタット・ハイデルベルガーラ  
ント・ストラーセ16

同

カール・ハインツ・バロン

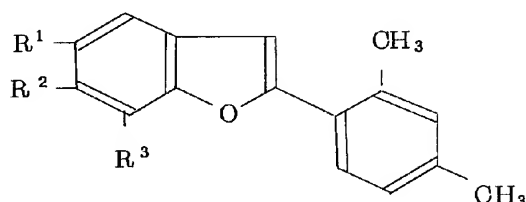
ドイツ国ダルムスタット・エーベ  
ルスタット・フリードリッヒ・エ  
ーベルト・ストラーセ1⑦①出 願 人 エ・メルク・アクチーエンゲゼル 15  
ンシャフトドイツ国ダルムスタット・フラン  
クフルター・ストラーセ250

代 表 者 ヘルマン・フオーグト

同 デーテル・バルトリック

代 理 人 弁理士 山下白

## 発明の詳細な説明

本発明は、慣用の添加剤や担体のほかに、一般  
式 25

(I) 30

(式中のR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子かメチル  
基であり、その中の少なくとも1個はメチル基で 35  
ある)で表わされる化合物の1種またはそれ以上を含有  
することを特徴とする化粧品用紫外線吸収剤に関

するものである。

本発明者は研究の結果、前記の一般式 I の化合  
物が、約290~320nmの範囲内で特性紫外  
線吸収スペクトル(透過率が小)を有することを  
知つた。この範囲内の紫外線が過度に照射すると、  
普通「日焼け」といわれている人間の皮ふの火傷  
現象の原因になる。次の表は、波長ごとの物質についての透過率の  
例を示したものである。I a = 2 - (2, 4-ジメチルフエニル) - ベン  
ゾフランI b = 2 - (2, 4-ジメチルフエニル) - 5 -  
メチルベンゾフランI c = 2 - (2, 4-ジメチルフエニル) - 6 -  
メチルベンゾフランI d = 2 - (2, 4-ジメチルフエニル) - 7 -  
メチルベンゾフランこの数値は、イソプロパノール100ml中に物  
質1mgを含む溶液を1cmの厚さで用いて得たもの  
20 である。

波長 nm	透 過 率 %			
	I a	I b	I c	I d
280	14.6	15.3	17.3	26.1
285	11.7	13.8	15.4	21.7
290	9.6	12.0	12.8	17.0
295	8.4	11.0	10.5	14.5
300	7.0	9.8	8.2	12.7
305	9.5	7.2	5.6	10.4
310	14.4	12.8	10.2	15.4
315	17.3	17.2	13.7	20.8
320	46.5	15.7	13.7	23.5
325	83.9	65.0	52.9	51.9
330	93.1	86.8	83.8	91.9

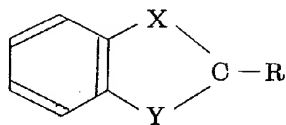
3

この表から分るように、これらの物質は290 nm ないし320 nm の皮ふに対し有害な範囲はよく吸収するが、320 nm 以上の範囲のかつ色の光線は再び作用するようになる。

前記の一般式 I の化合物は、特に油およびパラフィン油中で非常に良好な溶解度を示す。すなわち、この化合物は未置換2-フェニルベンゾフランおよびそのほかのメチル置換2-フェニルベンゾフランよりも予想外に大きい溶解度をもっている。このことは次の表から明らかである。

化 合 物	パラフィン油 D A B 6 中の溶解度 g / 100 g
I a	17.0
I b	7.0
I c	3.3
I d	25.0
2-フェニルベンゾフラン	1.5
2-p-トリル-5-メチルベンゾフラン	0.5

ドイツ特許第676103号明細書には、一般式



(式中のRは芳香族核であり、Xはメチン基であり、Yは酸素原子である)

で表わされる化合物を、大間の皮ふ用の日焼け止剤として用いることが記載されている。しかしながらこのドイツ特許明細書には、前記の一般式 I の化合物も、また特定化合物 I a, I b, I c あるいは I d のうちのいずれも示されていない。同じように、これらの化合物が予想外にすぐれた溶解性を有するということが、何も示されていない。

したがって、本発明の紫外線吸収剤およびその基礎となつている一般式 I の化合物は新規なものである。

本発明の目的は、慣用の添加剤や担体のほかに一般式 I の化合物の1種またはそれ以上を含有す

4

ることを特徴とする、化粧品用紫外線吸収剤を提供することである。

この新規な吸収剤は、選択的吸収性のほかに、良好な化学的安定性、小さい毒性、高い耐光、耐天候性および無臭性をもつ点で、これまで知られている日焼け止剤よりもすぐれている。

現在、光線フィルターとして市販されている化合物(代表的なものとしてp-メトキシケイ皮酸のエトキシエチルエステルおよびp-ジメチルアミノ安息香酸のメチルエステルとグリセリンエステルが挙げられる)と比較するとき、この新規な吸収剤中に含まれる物質は、エステル基を含有していないので、激しい条件のもとでも分解(加水分解)しないという特徴を有している。このように本発明の新規な物質は安定なために、効果が長時間持続するのである。

一般式 I の化合物は、常法に従つて、化粧品用日焼け止剤に加えることができる。

たとえば、軟膏基剤またはクリーム基剤を添加して油脂性日焼け止軟膏にすることができ、また所望により乳化剤を添加し、溶剤と混合することによつて日焼け止ローションを調製することができる。

適当な添加剤および溶剤としては、たとえば固体または液体のパラフィン、カゼイン、モンタノウのような炭化水素;オリーブ油、落花生油、ゴマ油、またはヘントウ油、ヤシ油、蜜ロウ、鉱油ワックスまたはカルナウバロウ、羊脂、ゲイ油のような植物性および動物性油脂;ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、グリセリンモノまたはジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチルのような脂肪酸および脂肪酸エステル;エチルアルコール、イソプロピルアルコール、セチルアルコール、ステアリアルアルコール、パルミチルアルコールのようなアルコール類;グリコール、グリセリン、ソルビットまたは湿潤剤として用いられるようなその他の多価アルコールが用いられる。また、水中油型および油中水型乳化剤としては、市販のイオン性または非イオン性、陽イオン性または陰イオン性あるいは両性乳化剤が用いられる。シツクナーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ト

5

6

ラガントガム、寒天、ゼラチンなどが用いられる。さらに必要に応じて香料、保存剤または生理上無害の染料などの添加剤を加えることもできる。

一般式 I の化合物は、公知の手段を用いて製造することができる。たとえば、フェノール（または *o*-, *m*-, *p*-クレゾール）をクロル酢酸と反応させてフェノキシ酢酸（または *o*-, *m*-, *p*-トリルオキシ酢酸）を製造し、これをたとえば塩化チオニルにより相当する酸ハロゲンに変え、たとえば塩化アルミニウムの存在下で *m*-キシレンとフリーデルクラフツ反応させて 2, 4-ジメチル- $\omega$ -フェノキシアセトフェノン（または 2, 4-ジメチル-*o*-, *m*-, *p*-トリルオキシアセトフェノン）となし、次にそれをポリリン酸と 100~170℃ 好ましくは約 130℃ に数時間加熱して 2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフランに変えることによつて、目的の化合物を製造することができる。また、サリチルアルデヒド（もしくは 3-, 4-または 5-メチルサリチルアルデヒド）と  $\alpha$ -ブロム-(2, 4-ジメチルフエニル)-酢酸低級アルキルエステル（好ましくはメチルエステルまたはエチルエステル）と反応させ、次いでこのようにして得た 2-(2, 4-ジメチルフエニル)-3-ヒドロキシ-2, 3-ジヒドロベンゾフラン-2-カルボン酸エステルをケン化し、脱カルボキシル化し、脱水することによつても製造することができる。

本発明の吸収剤には、2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム、3, 4-ジメチルフエニルグリオキシル酸ナトリウム、2-フェニルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン-2'-カルボン酸イソオクチルのような他の紫外線吸収剤の 1 種またはそれ以上をさらに加えることができる。

次に実施例を示して本発明を説明するが、各組成に示されている数字はいずれも重量部を示すものである。また、そこに示されている有効物質 2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン (I a) の代わりに、前記の化合物 I b, I c または I d を用いることもできる。さらに、所望に応じてあるいは必要に応じて、慣用の添加剤（たとえば香料、染料、保存剤）を加えることもできる。

## 例 1

日焼け止油

2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン 2

パラフィン油

3 0

精製落花生油

6 8

## 例 2

5 リベレント作用をもつ日焼け止油

2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン

3

パラフィン（液体）

2 0

ミリスチン酸イソプロピル

5 7

カプリル酸ジエチルアミド

5

10 *m*-トリル酸ジエチルアミド

5

フタル酸ジメチル

1 0

## 例 3

日焼け止クリーム

15 2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン

3

セチル・ステアリル硫酸ナトリウム塩

2

セチルアルコール

1 0

ワセリン

2 0

オクタデシルアルコール

5

ゲイロウ

1

グリセリンモノステアリン酸エステル

1

羊脂

1

ソルビット溶液 70%

5

25 水

4 7

## 例 4

日焼け止乳液

2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン

3.0

パラフィン（液体）

1 0.0

ステアリン酸-ポリオキシエチレンエステル

1 0.0

ミリスチン酸イソプロピル

1 0.0

ソルビット溶液 70%

5.0

ラウリルエーテル硫酸ナトリウム

0.5

35 水

6 1.5

## 例 5

耐日光性クリーム

40 2-(2, 4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン

3

羊脂

6 7

オリーブ油

1 0

水

2 0

## 例 6

エーロゾル

45

例1の混合物 80  
トリクロルフルオルメタンとジクロル  
ジフルオルメタンとの混合物  
(70:30)(噴射薬) 20

例 7 5  
耐日光性クリーム  
2-(2,4-ジメチルフエニル)-  
ベンゾフラン 2  
2-フェニルベンズイミダゾール-5  
-スルホン酸トリエタノールアミン塩  
50% 3 10  
市販のクリーム基剤(油/水または  
水/油型) 95

例 8  
口紅スティック  
市販の口紅基剤100gを融解し、この中へ2  
-(2,4-ジメチルフエニル)-ベンゾフラン  
2gを溶解する。この物質を冷却した口紅ステ  
ィック型に流し込み、冷却後に成形品を取り出す。

以下の例は本発明で使用了化合物の製造例で  
ある。

#### 例 9

(a) フェノキシアセチルクロリド280gをm-  
キシレン830ml中に溶かし、塩化アルミニウ  
ム155gを加え、この混合物を1時間還流下  
に加熱する。氷水を加えた後キシレン相を分離  
し、水相をベンゼンで抽出する。両方の溶液を  
合わせ、溶媒を留去し、残留物を205~210  
℃/12mmHgで蒸留すると、α-フェノキシ-  
2,4-ジメチルアセトフェノン273gを得  
る。

同じようにして次の化合物を製造することが  
できる。o-トリルオキシアセチルクロリドか  
らα-(2-メチルフエノキシ)-2,4-ジ  
メチルアセトフェノン(沸点220~222  
℃/12mmHg)。m-トリルオキシアセチル  
クロリドからα-(3-メチルフエノキシ)-  
2,4-ジメチルアセトフェノン(沸点219  
~221℃/12mmHg)。p-トリルオキシ  
アセチルクロリドからα-(4-メチルフエ  
ノキシ)-2,4-ジメチルアセトフェノン(沸  
点223~226℃/12mmHg)。

(b) α-フェノキシ-2,4-ジメチルアセトフ  
エノン16.5gとポリリン酸165gとをかき  
混ぜながら132℃で2時間加熱する。この反  
応混合物を氷水上に注加し、エーテルで抽出し、

このエーテル抽出液を重炭酸ナトリウム溶液で  
洗浄した後、硫酸マグネシウム上で乾燥する。  
溶媒を留去した後、残留物を195~197  
℃/12mmHgで蒸留すると2-(2,4-ジ  
メチルフエニル)-ベンゾフェノン10gを得  
る。これをイソプロパノールから再結晶したも  
のは、融点50~51℃である。

同じようにして次の化合物を製造することがで  
きる。

2-(2,4-ジメチルフエニル)-5-メチ  
ルベンゾフラン、融点67~69℃、沸点210  
~215℃/12mmHg。

2-(2,4-ジメチルフエニル)-6-メチ  
ルベンゾフラン、融点80~82℃、(イソプロ  
パノールから再結晶後)。

2-(2,4-ジメチルフエニル)-7-メチ  
ルベンゾフラン、沸点200~205℃/12  
mmHg。

#### 例 10

(a) サリチルアルデヒド25gとα-ブロム-  
(2,4-ジメチルフエニル)-酢酸エチル  
50gとを、メチルエチルケトン100ml中、  
無水の炭酸カリウム32gの存在下で4時間沸  
騰させる。次に反応混合物を冷却し、エーテル  
で希釈し、不溶性塩を濾去する。次に濾液から  
溶媒を留去し、残留物を水流ポンプで減圧にし  
ながら、蒸気浴上でガス抜きする。この処理に  
より3-ヒドロキシ-2-(2,4-ジメチル  
フェニル)-2,3-ジヒドロベンゾフラン-  
2-カルボン酸エチルが残留する。このものを  
精製することなく、32%-カセイソーダ60  
mlに加え、コルベンの内容物が完全に反応する  
まで蒸気浴上で加熱する。次に吸引濾過し、残  
留物を水に溶かし、濃塩酸で酸性化する。分離  
してきた油をクロロホルム中に抽出し、水で洗  
い、乾燥した後、溶媒を留去する。このように  
して3-ヒドロキシ-2-(2,4-ジメチル  
フェニル)-2,3-ジヒドロベンゾフラン-  
2-カルボン酸30gを得る。

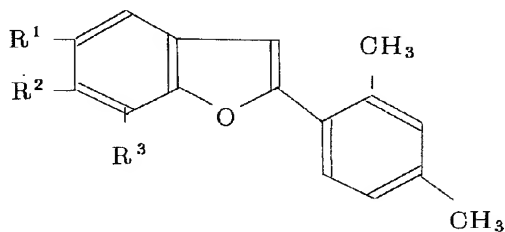
(b) 粗製3-ヒドロキシ-2-(2,4-ジメチ  
ルフエニル)-2,3-ジヒドロベンゾフラン  
-2-カルボン酸10gを水25ml中に懸濁し、  
次いで濃硫酸10mlを加え、この混合物を蒸気  
浴上でCO<sub>2</sub>の発生が止むまで加熱する。この  
ようにして得た粗製生成物を蒸留すると、沸点

9

195~197℃/12mmHg、融点50~51℃の2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン8gを得る。

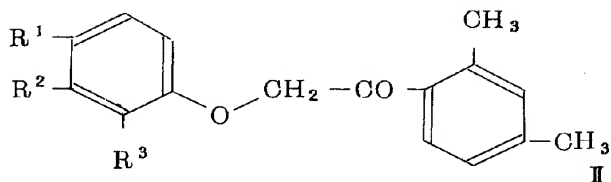
特許請求の範囲

1 一般式

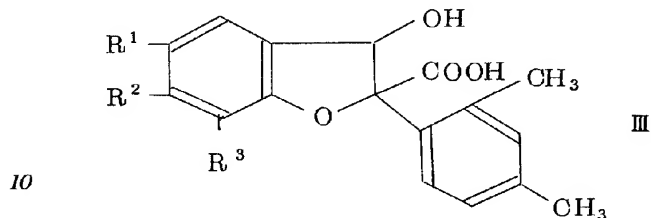


(式中の $R^1$ ,  $R^2$ および $R^3$ はいずれも水素原子であるか、あるいはそのうちの1個がメチル基である)で表わされる化合物の1種またはそれ以上を有効成分とすることを特徴とする紫外線吸収剤。

2 一般式

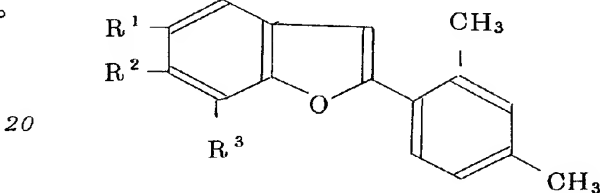


5



10

(式中の $R^1$ ,  $R^2$ および $R^3$ は前記と同じ意味をもつ)で表わされるカルボン酸を脱水および脱カルボキシル化することを特徴とする、一般式



20

(式中の $R^1$ ,  $R^2$ および $R^3$ は前記と同じ意味をもつ)で表わされる紫外線吸収剤の製法。